

Schulversuchspraktikum

Annika Nüsse

Sommersemester 2016

Klassenstufen 11 & 12



Enthalpie und Entropie

Auf einen Blick:

Das Protokoll zum Thema Enthalpie und Entropie für die 11. und 12. Jahrgangsstufe behandelt vor-dergründig den Enthalpiebegriff, weshalb in den Schülerversuchen V2 und V3 die Reaktionsenthalpie zu bestimmen ist. Der Lehrerversuch sowie Schülerversuch V1 zeigen die Synthese eines Kältepacks bzw. eines Taschenwärmers. Hierbei stehen exotherme und endotherme Vorgänge im Vordergrund, die durch die Begrifflichkeiten exergonisch und endergonisch sowie die Entropie ergänzt werden. Zusammengefasst werden die Größen in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung, welche der LV1 aufgreift.

Inhalt

1	Beschreibung des Themas und zugehörige Lernziele.....	2
2	Relevanz des Themas für SuS und didaktische Reduktion	3
3	Lehrerversuche	4
3.1	V1 – Herstellung eines Kältepacks.....	4
4	Schülerversuche.....	6
4.1	V1 – Funktionsweise eines Taschenwärmers.....	6
4.2	V2 – Molare Reaktionsenthalpie einer Redoxreaktion	8
4.3	V3 – Lösungswärme von Salzen	11
5	Didaktischer Kommentar zum Schülerarbeitsblatt	18
5.1	Erwartungshorizont (Kerncurriculum).....	18
5.2	Erwartungshorizont (Inhaltlich).....	19

1 Beschreibung des Themas und zugehörige Lernziele

Enthalpische und entropische Vorgänge spielen eine entscheidende Rolle in der Lebensumwelt der SuS und sind daher auch im Kerncurriculum der elften und zwölften Jahrgangsstufe fest im Basiskonzept Energie verankert. Im Zusammenhang mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik sollen die SuS die Definition der Standard-Bildungsenthalpie beherrschen sowie eine Änderung der Enthalpie als ausgetauschte Wärme bei konstantem Druck verstehen (Fachwissen). Außerdem sollen die SuS Reaktionsenthalpien kalorimetrisch zu ermitteln wissen und anhand empirischer Daten von Standard-Bildungsenthalpien berechnen können (Erkenntnisgewinnung). In Form von Enthalpiediagrammen sollen diese dargestellt bzw. interpretiert werden können (Kommunikation). Auf Basis dessen sollen ausgewählte Alltags- und Technikprozesse in diesem Kontext diskutiert, sowie deren Energieeffizienz kritisch beurteilt und deren gesellschaftliche Relevanz reflektiert werden.

Bei Wahl eines Kurses auf erhöhtem Anforderungsniveau werden diese Themen um den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ergänzt. Die Entropie wird im Hinblick darauf als Maß der Unordnung eines Systems verstanden. Als Kriterium für den freiwilligen Ablauf chemischer Prozesse wird das Wechselspiel zwischen Enthalpie und Entropie thematisiert. Eine Entropiezunahme wird als Energieentwertung beschrieben. Außerdem ist die Gibbs-Helmholtz-Gleichung als zentrale Formel der Unterrichtseinheit zu nennen (Fachwissen). Darüber hinaus sollen die SuS mit dieser auch umgehen können und Berechnungen durchführen (Erkenntnisgewinnung). Weiterhin sollen die Kenntnisse, welche die SuS über die Entropie gewonnen haben, für eine philosophische Sicht auf unsere Welt genutzt werden (Bewertung).

Bei den hier dargestellten Experimenten dient der Lehrerversuch als Einführung der Entropie. Hierbei wird ein endothermer Vorgang betrachtet, der freiwillig abläuft. Mithilfe dieses kognitiven Konflikts kann weiterführend die Gibbs-Helmholtz-Gleichung etabliert werden. In diesen Kontext ist auch das Schülerarbeitsblatt eingebettet, da die SuS dort die verschiedenen Größen verknüpfen sollen und konkrete Berechnungen anstellen sollen. Die Schülerversuche V2 und V3 dienen der Schulung der Kenntnisse zur kalorimetrischen Enthalpiebestimmung und unterstützen zudem Fertigkeiten wie das Aufnehmen und Darstellen experimentell gewonnener Daten.

Literatur: Niedersächsisches Kultusministerium, db2.nibis.de/1db/cuvo/datei/kc_chemie_go_i_2009.pdf, 2009, (zuletzt aufgerufen am 03.08.2016 um 17:57), S. 28-29.

2 Relevanz des Themas für SuS und didaktische Reduktion

SuS der Oberstufe lernen im Laufe ihrer Schulzeit viele Reaktionen kennen, mit denen sie direkt in ihrer Umwelt in Berührung kommen. Ob diese Reaktionen allerdings freiwillig ablaufen oder nicht, können die SuS nur einordnen, sofern das gemeinsame Wirken von Enthalpie und Entropie verstanden wurde. Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung, als zentrale Verknüpfung der beiden Größen, führt parallel die freie Enthalpie, oder auch Gibbs-Energie genannt, ein. Diese ergibt sich aus der Differenz von Enthalpie und dem Produkt der absoluten Temperatur und Entropie:


$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Die Begriffe exergonisch sowie endergonisch sind zudem von großer Bedeutung. Ersteres bezeichnet den freiwilligen Ablauf einer Reaktion, Bedingung ist hierfür, dass $\Delta G < 0$. Läuft eine Reaktion hingegen nicht spontan ab, so wird sie endergonisch genannt ($\Delta G > 0$). Laut KC sind im grundlegenden Anforderungsbereich ebenjene Punkte nicht relevant, lediglich der Enthalpiebegriff wird thematisiert. Tatsächlich erscheint es jedoch sehr viel sinnvoller, die Thematik in allen Oberstufenkursen zu behandeln, um ein ganzheitliches Bild des Energiebegriffes zu erlangen. Da die SuS Berechnungen mithilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung anstellen sollen, ist eine didaktische Reduktion in diesem Punkt keine Option, da sonst die Berechnungen ohne Erkenntnisgewinn und tieferes Verständnis von statten gingen. Allerdings können didaktische Reduktionen bei dem Entropiebegriff vorgenommen werden. Die Definition als Maß für die Unordnung eines Systems (nach KC) genügt, weitere Ergänzungen sind nicht zu thematisieren. Bei den hier aufgeführten Versuchen wird zusätzlich mit einem Kalorimeter gearbeitet, welches ein sehr fehlerbehaftetes Arbeiten mit sich bringt. Vordergründig ist das Styroporkalorimeter nicht vollständig dicht, was mit einem Wärmeverlust einhergeht. Den SuS sollte verdeutlicht werden, dass die gemessenen Temperaturwerte durch diesen Faktor beeinflusst werden, allerdings ist von einer exakten Bestimmung des Wärmeverlustes abzusehen. Außerdem müsste korrekterweise bei der Nutzung eines Kalorimeters die Kalorimeterkonstante c ermittelt werden. Diese lässt sich durch Eichung des Kalorimeters mittels einer Reaktion mit definiertem Wärmeumsatz bestimmen, worauf aus didaktischen Gründen allerdings verzichtet wird.

3 Lehrerversuche

3.1 V1 – Herstellung eines Kältepacks

Das Abkühlen eines Kältepacks erfolgt durch eine spontan ablaufende endotherme Reaktion. Die SuS müssen zum Verständnis den Enthalpiebegriff sowie exotherme und endotherme Reaktionsverläufe kennen. Darauf aufbauend kann die Entropie eingeführt werden.

Gefahrenstoffe		
Ammoniumthiocyanat	H: 302+2-322-412	P: 273-302+352
Bariumhydroxid-Octahydrat	H: 332-302-314	P: 280-301+330+331-305+351+338-309+310
Bariumthiocyanat	H: 302+312+332-412	P: 261-273-280-304+340-363-501
Ammoniak	H: 221-280-331-314-400	P: 210-260-273-304+340-303+361+353-305+351+338-315-377-381
Wasser	-	-
		

Materialien: Becherglas (100 mL) oder Gefrierbeutel, Digitalthermometer, feuchtes Papier, Indikatorpapier, Glasstab

Chemikalien: Ammoniumthiocyanat, Bariumhydroxid, Ammoniak, Bariumthiocyanat, Wasser

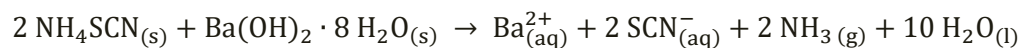
Durchführung: In einem Becherglas oder verschließbaren Gefrierbeutel werden ca. 5 g Bariumhydroxid mit derselben Menge an Ammoniumthiocyanat durch kurzes Umrühren mit einem Glasstab vermischt. Das Gefäß wird zur besseren Demonstration des Phänomens auf eine feuchte Unterlage, wie z. B. ein feuchtes Papier gelegt und die Temperatur des Gemisches gemessen. Der pH-Wert des Gasraums wird mit feuchtem Indikatorpapier überprüft.

Beobachtung: Von anfänglichen 20,7 °C kühlt das Gemisch in weniger als einer Minute auf -16,2 °C ab. Ohne Verwendung einer feuchten Unterlage wurde ein Temperaturminimum bei 3,0 °C festgestellt. Das Indikatorpapier verfärbte sich blaugrün. Es ist ein ammoniakalischer Geruch wahrnehmbar.



Abb. 1 - Temperaturmessung der Kältemischung.

Deutung: Gemäß folgender Reaktionsgleichung entsteht bei der Reaktion Ammoniak, was sowohl den Geruch als auch die Färbung des Indikatorpapiers erklärt, das einen pH-Wert von ca. 12 angezeigt hat.



Die plötzliche Abkühlung nach Zusammengeben der beiden Salze zeigt, dass eine endotherme Reaktion abläuft – und zwar freiwillig. Die SuS wissen, dass für endotherme Reaktionen $\Delta H > 0$ gilt, was ein augenscheinlicher Widerspruch zu sein scheint. Eine Begründung stellt die Gibbs-Helmholtz-Gleichung dar, welche die Größen Enthalpie und Entropie verknüpft:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Die neue Größe ΔG , die freie Enthalpie, liefert eine Aussage über den freiwilligen Ablauf von Reaktionen. Ist $\Delta G > 0$, so ist dies nicht der Fall. Solche Reaktionen werden als endergonisch bezeichnet, wohingegen spontan ablaufende Reaktionen exergonisch genannt werden. Für sie gilt $\Delta G < 0$.

Bezogen auf das Experiment muss eben jenes gelten, da die Reaktion offensichtlich freiwillig abläuft. Dies ist genau dann gewährleistet, wenn die Enthalpieänderung kleiner als das Produkt aus Entropieänderung und absoluter Temperatur ist. Außerdem steigt die Entropie durch die Zunahme der Teilchenanzahl sowie das Vorliegen in wässriger Phase gelöster oder gasförmiger Produkte, was diesen Effekt nur noch verstärkt.

Entsorgung: Die Entsorgung der Lösung erfolgt im Schwermetallbehälter.

Literatur:

[1] Universität Göttingen, Praktikumsskript zum Anorganisch-Chemischen Praktikum, 2013, S. 24.

Der Versuch steht in Widerspruch zum bisherigen Kenntnisstand der SuS, da zuvor galt, dass endotherme Reaktionen nicht freiwillig ablaufen. Auf erhöhtem Anforderungsniveau erfolgt mithilfe dieses kognitiven Konflikts die Definition der Entropie. Im Anschluss an diesen Versuch kann die Gibbs-Helmholtz-Gleichung hergeleitet werden. In diesem Zusammenhang sind die Begriffe exergonisch und endergonisch einzuführen.

4 Schülerversuche

4.1 V1 – Funktionsweise eines Taschenwärmers

Der Versuch bildet die Funktionsweise eines Taschenwärmers im kleinen Maßstab ab. Nach Aktivierung kristallisiert das Gemisch aus und es wird Energie in Form von Wärme frei. Die SuS sollten für diesen Versuch bereits Vorwissen bezüglich der Beeinflussung der Lage von thermodynamischen Gleichgewichten besitzen.

Gefahrenstoffe		
Natriumacetat-Trihydrat	-	-
Wasser	-	-
Natriumacetat	-	-
		

Materialien: großes Reagenzglas, Becherglas (250 mL), Digitalthermometer, Stativ, Glasstab, Gasbrenner

Chemikalien: Natriumacetat-Trihydrat, Impfkristall, Wasser, Eis

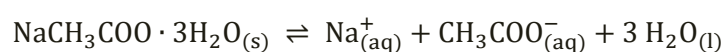
Durchführung: In ein großes Reagenzglas werden 20 g Natriumacetat-Trihydrat gegeben und 2 mL Wasser hinzugefügt. Die Temperatur des Gemisches wird ermittelt. Anschließend wird die Mischung erhitzt, bis eine klare Flüssigkeit vorliegt. Diese wird vorsichtig mit Eiswasser bis auf ca. 25 °C abgekühlt. Dabei ist das Glas nicht anzustoßen! Die nachfolgende Aktivierung erfolgt durch Rühren mit einem Glasstab bzw. durch die Zugabe eines Impfkristalls. Die Lösung sowie deren Temperatur werden beobachtet.

Beobachtung: Nach Energiezufuhr durch einen Gasbrenner wird eine klare Flüssigkeit erhalten. Deren Temperatur steigt nach dem Abkühlen (und nach Kratzen mit einem Glasstab) von ca. 24,8 °C auf 54 °C. Zudem kristallisiert die klare Lösung sofort.



Abb. 2 - Kristallbildung des „Taschenwärmers“ im Reagenzglas.

Deutung: Das Natriumacetat-Trihydrat, das als Speichermedium dient, nimmt durch das Erhitzen mittels des Gasbrenners Wärme auf, was mit einer Aggregatzustandsänderung von fest nach flüssig einhergeht. Aufgrund des endothermen Reaktionsvorganges wird die Wärmeenergie als chemische Energie gespeichert. Nach Aktivierung kommt es wiederum zur Aggregatzustandsänderung von flüssig nach fest, sodass das Salz auskristallisiert.



Bei diesem exothermen Vorgang wird die gespeicherte Wärme frei, was den Temperaturanstieg auf 54 °C erklärt.

Entsorgung: Die Entsorgung erfolgt mit viel Wasser über den Abfluss.


Literatur:

[2] Universität Göttingen, Praktikumsskript zum Anorganisch-Chemischen Praktikum für Lehramtskandidaten, 2013, S. 35.

Latentwärmespeicher eignen sich als Exkurs-Thema, welche eine hohe Alltagsrelevanz in Form von Taschenwärmern, Warmhalteplatten und gewissen Baustoffen besitzen. Zu thematisieren ist die Speicherung von Energie als endothermer Vorgang, während durch Aktivierung die eingespeicherte Wärme frei wird (exotherm).

4.2 V2 – Molare Reaktionsenthalpie einer Redoxreaktion

Bei der Reaktion von Zink und Kupfer(II)-Ionen können die SuS eine spontan ablaufende exotherme Reaktion beobachten, aus derer sich die molare Reaktionsenthalpie bestimmen lässt. Mit diesem Begriff sowie den damit verbundenen Rechnungen müssen sie SuS vertraut sein und die ablaufende Redoxreaktion in Formelsprache entsprechend des erweiterten Redoxbegriffes ausdrücken können.

Gefahrenstoffe		
Kupfersulfat-Pentahydrat	H: 302-319-315-410	P: 273-302+352-305+351+338
Zink-Pulver	H: 260-250-410	P: 222-223-231+232-273-370+378-422
Zinksulfat-Heptahydrat	H: 302-318-410	P: 280-273-305+351+338-313
Wasser	-	-
		

Materialien: Styroporkalorimeter, Magnetrührer, Digitalthermometer, Stativ, Spatel

Chemikalien: Kupfersulfat-Pentahydrat, Zink-Pulver, Zinksulfat-Heptahydrat, Wasser

Durchführung: In einem Styroporkalorimeter werden zu 100 mL einer 0,1 molaren Kupfersulfat-Lösung schnell 6,5 g Zink-Pulver hinzugegeben. Dabei wird die Temperaturentwicklung verfolgt (mit Vor- und Nachperiode).

4 Schülerversuche

Beobachtung: Nach Zugabe des Zinks verfärbt sich die Lösung von hellblau zu grauschwarz. Es bildet sich ein grauer Feststoff in der Lösung.

	Vorperiode				/ Zugabe des Zinks							
Zeit t [s]	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	
Temperatur [°C]	21,2	21,2	21,2	21,2	25,7	25,8	25,7	25,8	25,8	25,8	25,8	

Zeit t [s]	330	360	390	420	450	480	510	540	570	600
Temperatur [°C]	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8

Nachperiode: nach 15 Minuten → 25,7 °C

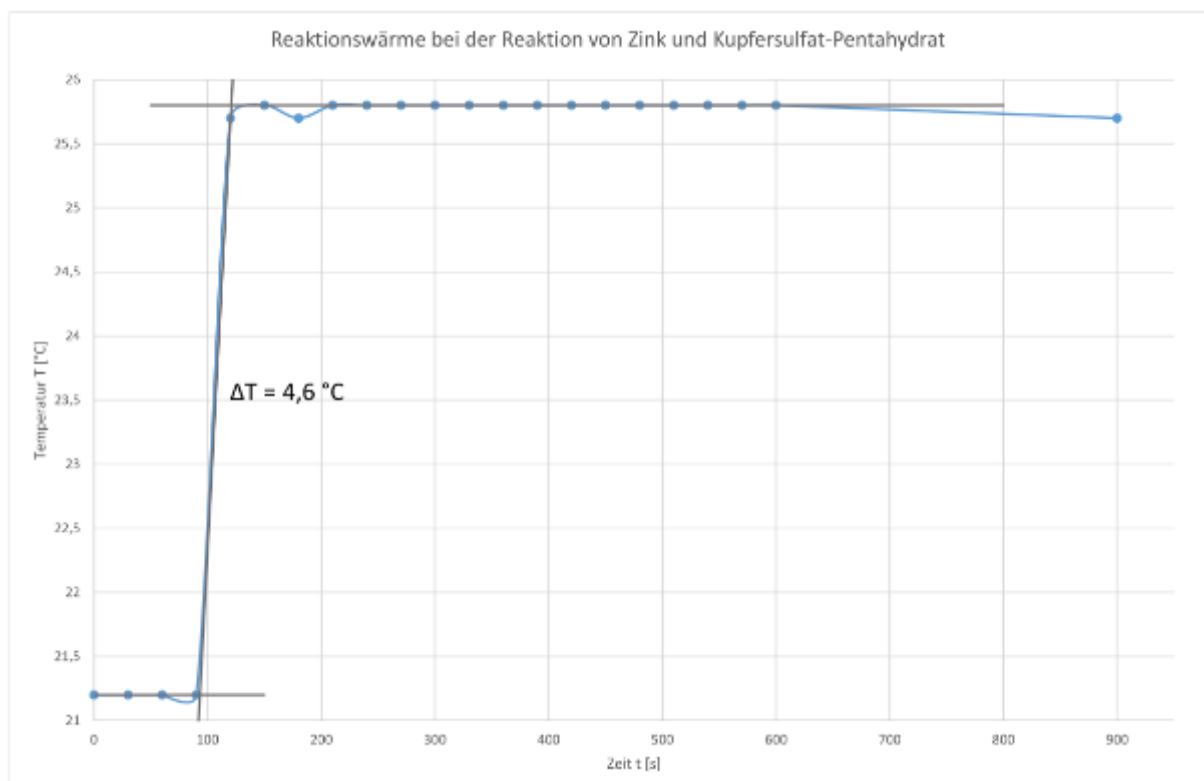
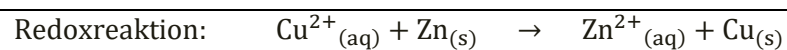


Abb. 3 - Auftragung Zeit gegen Temperatur.

Deutung: Es läuft eine Redoxreaktion ab.



Aus der Auftragung lassen sich folgender Wert bestimmen:

$$\Delta T = 4,6 \text{ °C} = 4,6 \text{ K.}$$

Damit lässt sich die Reaktionswärme Q folgendermaßen berechnen:

$$Q = -c_p(\text{Wasser}) \cdot m(\text{Wasser}) \cdot \Delta T,$$

wobei c_{Wasser} die spezifische Wärmekapazität des Wassers ist. In wässrigen Lösungen ist der Wert der spezifischen Wärmekapazität gleich dem des Wassers.

$$\Rightarrow Q = -4,187 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot 100 \text{ g} \cdot 4,6 \text{ K} = -1926,02 \text{ J} = -1,926 \text{ kJ}$$

Das reagierende System verliert bei dieser exothermen Reaktion also Energie. Dementsprechend gilt für die Änderung der Inneren Energie $\Delta U = -Q$. Wird der Druck während einer Reaktion konstant gehalten, so bezeichnet man die gemessene Reaktionswärme als Reaktionsenthalpie ΔH .

Für den Zusammenhang zwischen Reaktionsenthalpie und Innerer Energie folgt: $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$

Dabei ist p der Druck und ΔV die Volumenänderung, welche zusammen als Volumenarbeit $W_V = p \cdot \Delta V$ bezeichnet wird. Bei konstantem Volumen ergibt sich also $\Delta H = \Delta U$.

Damit folgt, dass $\Delta_r H = -1,926 \text{ kJ}$.

Die molare Reaktionsenthalpie errechnet sich über die eingesetzte Stoffmenge an Kupfersulfat-Lösung:

$$\Delta_r H_m = \frac{-1,926 \text{ kJ}}{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,1 \text{ L}} = -192,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Vergleich mit dem Literaturwert [5]: $\Delta_r H_m = -218,66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$x_{\text{absolut}} = |-192,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-218,66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})| = 26,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$x_{\text{relativ}} = \left| \frac{26,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{-192,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \right| \cdot 100 \% = 13,53 \%$$

Entsorgung: Die Entsorgung erfolgt über den Abfluss und unter kräftigem Nachspülen mit Wasser.

Literatur:

[3] Universität Göttingen, Praktikumsskript zum Anorganisch-Chemischen Praktikum für Lehramtskandidaten, 2013, S. 68.

[4] P.W. Atkins, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, WILEY-VCH, 4. Auflage, 2008, S. 1084/1086.

Der Versuch eignet sich besonders um mit den SuS die experimentelle Bestimmung der Reaktionsenthalpie sowie die damit verbundenen Rechnungen zu üben. Je nachdem wie viel Zeit zur Verfügung steht, kann die Nachperiode auch verkürzt werden, da sich die Endtemperatur sehr schnell einstellt. Außerdem können wahlweise auch andere Kupfer(II)-Salze statt des Sulfats verwendet werden.

4.3 V3 – Lösungswärme von Salzen

Das Lösen von Salzen bedingt auch immer eine Temperaturveränderung. Diese soll bei diesem Versuch für verschiedene Salze bestimmt und die relevanten Enthalpien betrachtet werden. Daher müssen deren Definitionen sowie die Berechnung von Enthalpien bekannt sein. Zudem müssen die SuS in der Lage sein, zwischen exothermen und endothermen Reaktionsverläufen zu differenzieren.

Gefahrenstoffe		
Calciumchlorid	H: 319	P: 305+351+338
Calciumchlorid-Hexahydrat	H: 319	P: 305+351+338
Wasser	-	-

Materialien: Styroporkalorimeter, Magnetrührer, Digitalthermometer, Stativ, Spatel

Chemikalien: Calciumchlorid, Calciumchlorid-Hexahydrat, Wasser

Durchführung: In einem Styroporkalorimeter werden in 40 mL Wasser je 0,1 mol Calciumchlorid bzw. Calciumchlorid-Hexahydrat gelöst. Über 10 Minuten wird die Temperatur alle 30 Sekunden notiert. Eine Vor- und Nachperiode sind aufzunehmen.

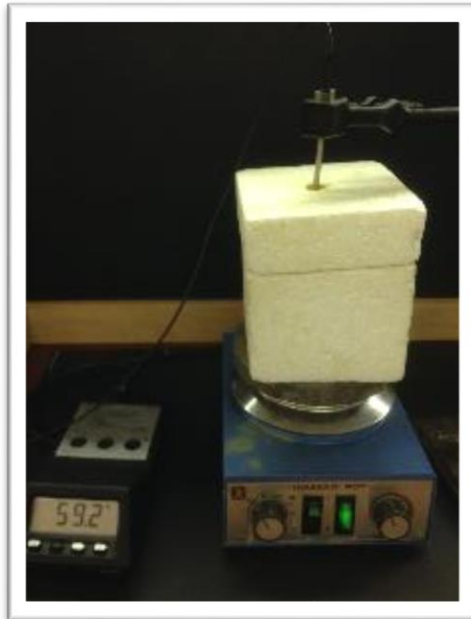


Abb. 4 - Temperaturmessung der Lösungswärme von Calciumchlorid(-Hexahydrat) im Styroporkalorimeter.

Beobachtung: Der Versuch liefert nach der Zugabe von Calciumchlorid die folgenden Werte:

	Vorperiode				/ Zugabe des Salzes							
Zeit t [s]	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
Temperatur [°C]	21,4	21,4	21,4	21,4	45,8	52,4	58,1	59,8	59,4	59,1	58,8	58,5

Zeit t [s]	360	390	420	450	480	510	540	570	600	630	660	690
Temperatur [°C]	58,2	57,8	57,5	57,3	57,0	56,7	56,4	56,1	55,8	55,6	55,4	55,1

4 Schülerversuche

Nachperiode: nach 15 Minuten → 52,7 °C

nach 20 Minuten → 50,6 °C

nach 30 Minuten → 47,4 °C

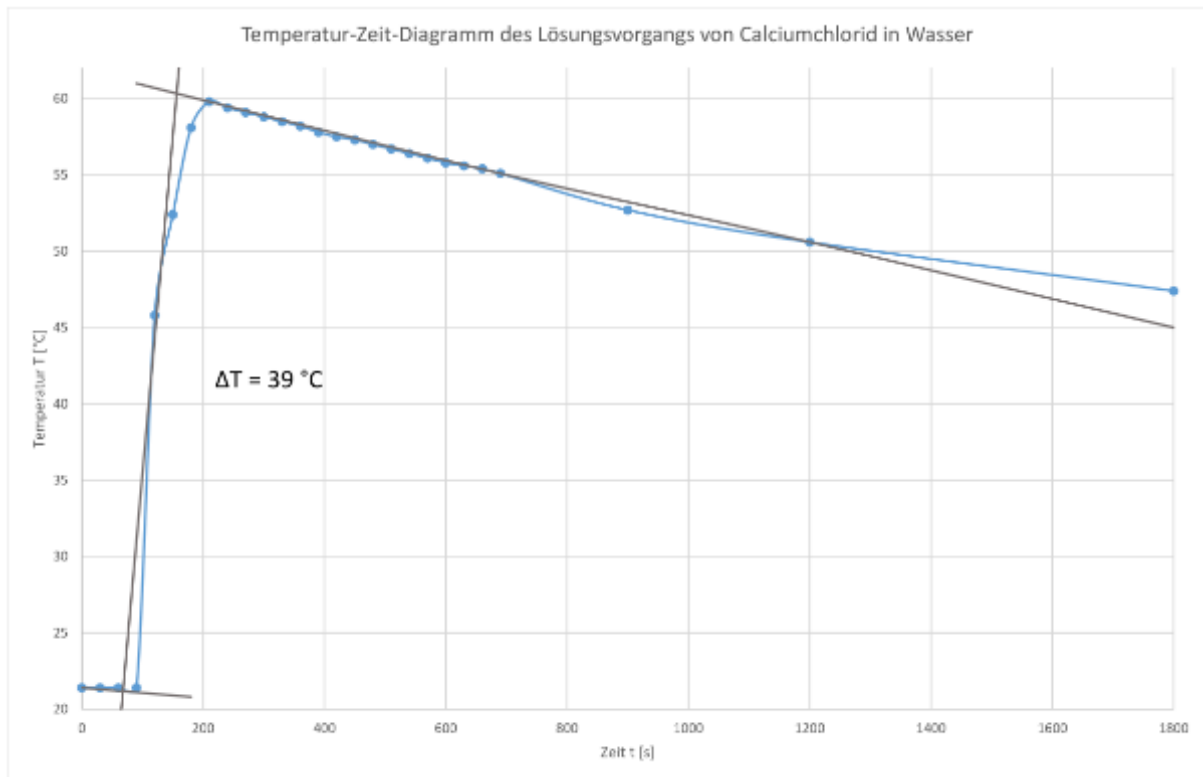


Abb. 5 - Temperatur-Zeit-Diagramm des Lösungsvorganges von Calciumchlorid in Wasser.

Der Versuch liefert bei der Zugabe von Calciumchlorid-Hexahydrat folgende Werte:

	Vorperiode / Zugabe des Salzes											
Zeit t [s]	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
Temperatur [°C]	18,9	19,0	19,0	19,0	13,2	12,9	13,0	13,2	13,2	13,1	13,1	13,1

Zeit t [s]	360	390	420	450	480	510	540	570	600	630	660	690
Temperatur [°C]	13,1	13,2	13,2	13,2	13,3	13,3	13,4	13,4	13,4	13,5	13,5	13,5

Nachperiode: nach 15 Minuten → 13,8 °C
 nach 20 Minuten → 14,2 °C
 nach 30 Minuten → 14,8 °C

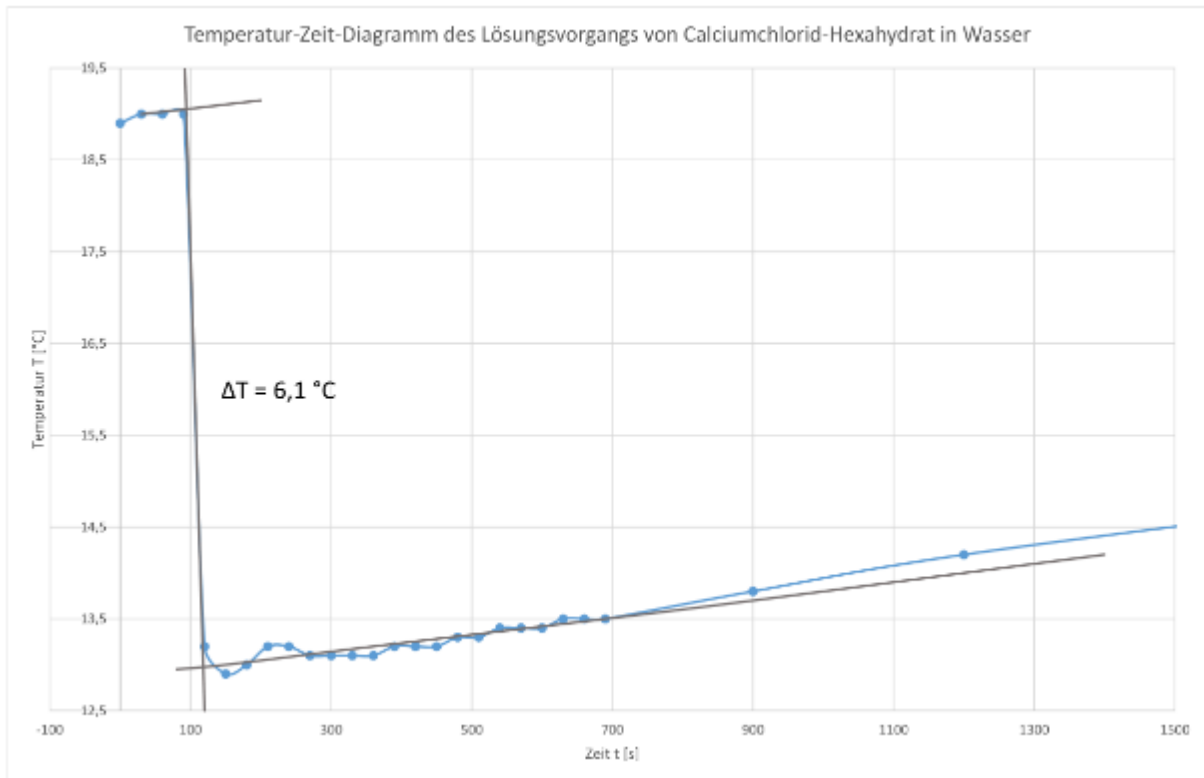


Abb. 6 - Temperatur-Zeit-Diagramm des Lösungsvorganges von Calciumchlorid-Hexahydrat in Wasser.

Deutung: Berechnung der Lösungsenthalpie (Calciumchlorid):

$$\Delta_r H = -4,187 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \cdot 40 \text{ g} \cdot 39 \text{ K} = -6531,72 \text{ J} = -6,532 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r H_m = \frac{-6,532 \text{ kJ}}{0,1 \text{ mol}} = -65,32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Berechnung der Lösungsenthalpie (Calciumchlorid-Hexahydrat):

$$\Delta_r H = -4,187 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \cdot 40 \text{ g} \cdot -6,1 \text{ K} = 1021,63 \text{ J} = 1,022 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r H_m = \frac{1,022 \text{ kJ}}{0,1 \text{ mol}} = 10,22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Demzufolge verläuft das Lösen von Calciumchlorid exotherm ($\Delta H < 0$), bei Calciumchlorid-Hexahydrat endotherm ($\Delta H > 0$). Das unterschiedliche Verhalten

der beiden Salze begründet sich durch das Kristallwasser. Um das Calciumchlorid-Gitter aufzulösen muss erst die Gitterenergie aufgewendet werden, um den energetisch günstigen Zustand zu zerstören. Die anschließende Hydratisierung der frei gewordenen Ionen setzt jedoch so viel Energie frei, sodass der Betrag der Hydratationsenthalpie größer als der der Gitterenergie ist. Damit begründet sich das exotherme Verhalten.

Bei Calciumchlorid-Hexahydrat ist die aufzuwendende Gitterenergie dieselbe, allerdings sind die Ionen durch das Kristallwasser vorab schon hydratisiert. Daher können die Wassermoleküle der Kalorimeter-Flüssigkeit sich nicht mehr in dem Maße anlagern, wie es bei Calciumchlorid der Fall ist. Deshalb wird auch nicht so viel Energie frei wie bei Calciumchlorid bzw. der Betrag der Gitterenergie ist größer als die Hydratationsenthalpie, sodass $\Delta H > 0$, also die Reaktion endotherm ist.

Vergleich mit den Literaturwerten [6]:

$$\Delta_r H_m(\text{CaCl}_2) = -83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$x_{\text{absolut}} = |-65,32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})| = 17,68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$x_{\text{relativ}} = \left| \frac{17,68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{-65,32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \right| \cdot 100 \% = 27,07 \%$$

$$\Delta_r H_m(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$x_{\text{absolut}} = |10,22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}| = 3,78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$x_{\text{relativ}} = \left| \frac{3,78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{10,22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \right| \cdot 100 \% = 36,99 \%$$

Entsorgung: Die Entsorgung der gelösten Salze erfolgt über das Abwasser mit viel nachspülen von Wasser.

Literatur:

[5] Universität Göttingen, Praktikumsskript zum Anorganisch-Chemischen Praktikum für Lehramtskandidaten, 2013, S. 32-33.

[6] E. Riedel, Anorganische Chemie, 4. Auflage, 1999, Berlin, S. 591.

Der Versuch eignet sich besonders um mit den SuS die experimentelle Bestimmung der Reaktionsenthalpie sowie die damit verbundenen Rechnungen zu üben. Weiterhin dient er sehr anschaulich dazu, exotherme und endotherme Reaktionen zu unterscheiden. Alternativen bietet die Verwendung von bspw. Kupfersalzen.

Arbeitsblatt – Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Anwendung)

Aufgabe 1: Nennen Sie die Definition der Gibbs-Helmholtz-Gleichung und benennen Sie die einzelnen Parameter.

Aufgabe 2: Ammoniumchlorid wird durch Erhitzen in Chlorwasserstoff und Ammoniak gespalten.

- Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf und berechnen Sie die molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H_m^0$ sowie die molare Standardreaktionsentropie $\Delta_r S_m^0$ für $T = 298 \text{ K}$.
- Bestimmen Sie über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung, für welche Temperatur $\Delta_r G_m^0 = 0$ gilt. Was bedeutet das für die Reaktion?

Hinweis: ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1000 \text{ hPa}$)

	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$	$\text{NH}_3_{(g)}$	$\text{HCl}_{(g)}$
$\Delta_f H_m^0$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-314	-46	-92
S_m^0 in $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	95	193	187

Aufgabe 3: Diskutieren Sie, inwiefern die Temperatur Einfluss auf den freiwilligen Ablauf einer Reaktion hat. Was bedeutet das für den konkreten Fall aus Aufgabe 2? Was ändert sich bei Betrachtung eines offenen im Gegensatz zu einem geschlossenen System?

5 Didaktischer Kommentar zum Schülerarbeitsblatt

Voraussetzung für die Bearbeitung der Aufgaben ist, dass zuvor die Gibbs-Helmholtz-Gleichung eingeführt wurde. Das Hauptlernziel ist die Durchführung von Berechnungen mithilfe dieser. Durch die konkrete Anwendung auf eine vorgegebene Reaktion wird zudem das Ablesen von Daten geschult. Aus den Standard-Bildungsenthalpien sind hierbei zunächst die Standard-Reaktionsenthalpien zu berechnen. Außerdem soll die Verknüpfung von Enthalpie und Entropie anhand eines Beispiels verdeutlicht werden.

5.1 Erwartungshorizont (Kerncurriculum)

Sämtliche Aufgaben sind dem Basiskonzept Energie unterzuordnen.

Aufgabe 1:

Fachwissen: Die SuS nennen die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (eA).

→ Anforderungsbereich I, da die SuS lediglich die Definition wiedergeben müssen.

Aufgabe 2:

Erkenntnisgewinnung: Die SuS nutzen tabellierte Daten zur Berechnung von Standard-Reaktionsenthalpien aus Standard-Bildungsenthalpien.

Die SuS führen Berechnungen mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung durch (eA).

→ Anforderungsbereich II, da die SuS Berechnungen mithilfe zentraler Formeln anstellen müssen.

Aufgabe 3:

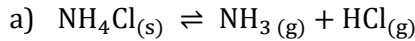
Bewertung: Die SuS müssen die Aussage der Gibbs-Helmholtz-Gleichung sowie die Einflüsse der einzelnen Parameter verstanden haben. Weiterhin ist der Transfer auf den Einfluss der Umgebung notwendig.

→ Anforderungsbereich III, da die SuS das Verständnis für die Zusammenhänge zwischen Enthalpie, Entropie und Umgebung zum Bearbeiten der Aufgabe aufbringen müssen.

5.2 Erwartungshorizont (Inhaltlich)

Aufgabe 1: $\Delta_r G_m^0 = \Delta_r H_m^0 - T \cdot \Delta_r S_m^0$

Aufgabe 2:



$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^0 &= [\Delta_f H_m^0(\text{NH}_3_{(g)}) + \Delta_f H_m^0(\text{HCl}_{(g)})] - \Delta_f H_m^0(\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}) \\ &= [(-46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})] - (-314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^0 &= [S_m^0(\text{NH}_3_{(g)}) + S_m^0(\text{HCl}_{(g)})] - S_m^0(\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}) \\ &= [193 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 187 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] - 95 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 285 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

b) $\Delta_r G_m^0 = \Delta_r H_m^0 - T \cdot \Delta_r S_m^0$
 $0 = 176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \cdot 285 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $T = \frac{176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{285 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 620 \text{ K} = 347 \text{ }^\circ\text{C}$

Bei $\Delta_r G_m^0 = 0$ liegt die Reaktion im Gleichgewicht vor.

Aufgabe 3:

Eine Reaktion verläuft freiwillig, sofern $\Delta_r G_m^0 < 0$ (exergonisch). Dies ist nicht mehr der Fall, sollte die Gibbs-Energie größer als null sein, wenn also ein endergonischer Verlauf vorliegt. Die Temperatur bedingt dabei im Produkt der Gleichung als Faktor vor der Entropie, ob das Produkt größer oder kleiner als die Enthalpie ist. Ist das Produkt größer, so erhält man ein negatives Vorzeichen, was eine exergonische Reaktion bedeutet. Damit ergibt sich, dass mit steigender Temperatur der freiwillige Ablauf wahrscheinlicher wird. Für das vorliegende Gleichgewicht bedeutet dies, dass unterhalb einer Temperatur von 620 K $\Delta_r G_m^0 > 0$ ist. Bei exakt 620 K liegt der Gleichgewichtszustand vor, bei einer höheren Temperatur ist $\Delta_r G_m^0 < 0$, also läuft die Reaktion dann freiwillig ab.

Wird der Einfluss der Umgebung betrachtet, so stellt sich in einem geschlossenen System ein dynamisches Gleichgewicht ein, bei welchem die Partialdrücke von Ammoniak und Chlorwasserstoffgas konstant sind. Im Gegensatz dazu kommt es bei einem offenen System zum Stoffaustausch, d.h. die Gase gehen an die Umwelt verloren. Daher verläuft die Reaktion vollständig zur Produktseite hin ab.